

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-136858

(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl. C07C 49/653
C07C 45/29
G03G 5/05

(21)Application number : 07-319718

(71)Applicant : SHINDENGEN ELECTRIC MFG CO LTD
YAMANASHI ELECTRON CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.1995

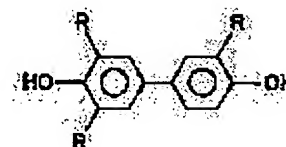
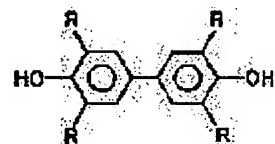
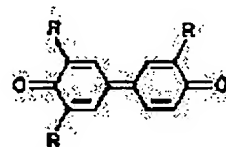
(72)Inventor : SHICHIZAWA MASATO
SUZUKI HIROKI
TAKANO MITSUYO

(54) DIPHENOQUINONE COMPOUND, ITS PRODUCTION AND ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR CONTAINING THE DIPHENOQUINONE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new diphenoquinone compound having high electron mobility and excellent compatibility to binder resins, dispersible in a photosensitive layer in high concentration and useful as an electrophotographic receptor having high sensitivity.

SOLUTION: The objective compound is expressed by the formula I (R groups are each the same kind of acyclic saturated hydrocarbon group, etc.), e.g. 3,3',5-tri-tert-butyl-4,4'-diphenoquinone. The objective compound of the formula I can be produced by substituting one of the substituents R of the dihydroxybiphenyl compound of the formula II with hydrogen and oxidizing the resultant dihydroxybiphenyl compound of the formula II.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

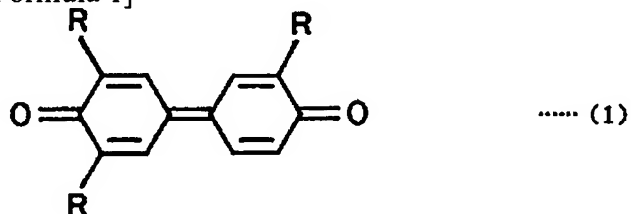
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The diphenoquinone compound expressed with the following general formula (1).

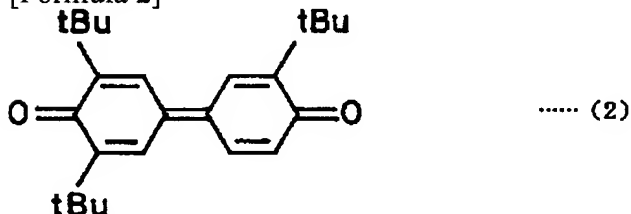
[Formula 1]



(In this general formula (1) and the following general formulas, R expresses the same non-ring type saturated-hydrocarbon machine of a kind, an unsaturation hydrocarbon group, or a ring type saturated-hydrocarbon machine.)

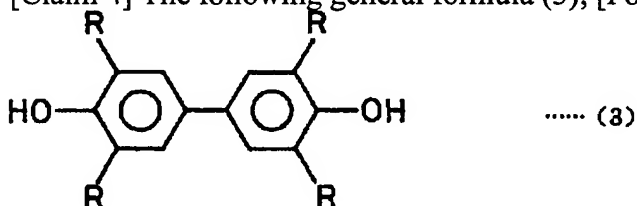
[Claim 2] The diphenoquinone compound expressed with the following chemical formula (2).

[Formula 2]

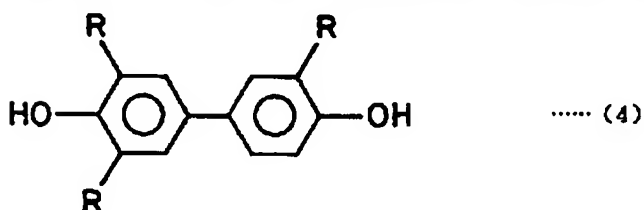


(In this chemical formula (2) and the following chemical formulas, tBu expresses a tert-butyl (-C₄H₉).) [Claim 3] The electrophotography photo conductor characterized by including a diphenoquinone compound according to claim 1 or 2 in a photosensitive layer.

[Claim 4] The following general formula (3), [Formula 3]



One of the non-ring type saturated-hydrocarbon machine with which it comes out and is expressed with the above R of the dihydroxy biphenyl compound expressed, an unsaturation hydrocarbon group, or the ring type saturated-hydrocarbon machines is replaced by hydrogen, and it is the following general formula (4). [Formula 4]



The diphenoquinone compound manufacture method characterized by coming out, generating the dihydroxy biphenyl compound expressed, oxidizing this dihydroxy biphenyl compound subsequently, and manufacturing a diphenoquinone

compound according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention starts the technical field which uses electronic-transition nature material, and relates to the charge transportation matter of the electronic-transition nature which has a diphenoquinone structure especially.

[0002]

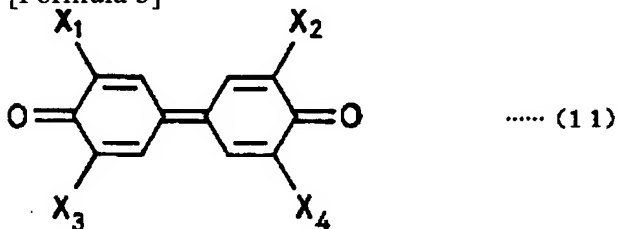
[Description of the Prior Art] When the electrophotography photo conductor with which the organic photosensitive layer is used is classified according to the structure of the organic photosensitive layer, the functional discrete-type organic photo conductor with which the laminating of a charge generating layer and the charge transporting bed was carried out, and the charge transportation matter and the charge generating matter can divide into the organic photo conductor of monolayer distributed type distributed in the monolayer. Since it can ask for their being high sensitivity and high definition also about the electrophotography photo conductor of which structure, high charge transfer nature is demanded by the charge transportation matter used.

[0003] On the other hand, although a front face can be divided into the negative electrification method which electrifies a negative potential, and the right electrification method electrified in right potential when an organic photosensitive layer is classified according to a charged type Since an organic substance with the degree of charge transfer high among the charge transportation matter known conventionally has many things of electron hole volatility, in order to use the electron hole volatility matter, in the former, the electrophotography photo conductor of the negative band electrotyping which electrifies an organic photosensitive-layer front face in a negative potential by corona discharge is in use.

[0004] However, in recent years, the environmental pollution by the ozone generated in the case of corona discharge is regarded as questionable, and the electrification method is improved. Moreover, degradation of the photo conductor front face by ozone is also regarded as questionable, and development of the organic right electrification type photosensitive layer which can be charged in a photosensitive-layer front face, without using corona discharge is performed briskly.

[0005] Although such an organic photosensitive layer of a right electrification type electrophotography photo conductor distributes the charge transportation matter of electronic-transition nature, forms membranes and is formed into the polycarbonate which is a binder resin at the thickness of dozens of microns for example, 2 which is charge transportation matter of electronic-transition nature known conventionally, 4, and 7-trinitro-9-full -- me -- non -- coming out -- since compatibility with a binder resin could be bad and was not able to carry out little deer distribution into a photosensitive layer, only the electrophotography photo conductor of low sensitivity was obtained It sets here and is the following general formula (11) and [0006].

[Formula 5]

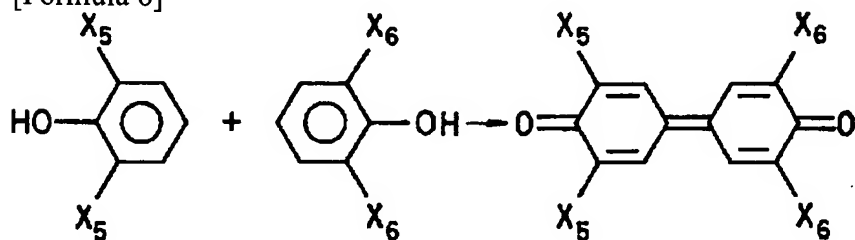


[0007] It comes out, and the diphenoquinone compound expressed attracts attention as charge transportation matter with high electron mobility, and is expected to be able to form the photosensitive layer of high sensitivity.

[0008] Although it is thought that it is desirable conventionally to consider as hydrocarbon compounds, such as an alkyl group, a cycloalkyl machine, and an aryl group, as for the substituents X1-X4 in the aforementioned general formula

(11) formula in order to make a binder resin distribute such a diphenoquinone compound to high concentration as much as possible, this diphenoquinone compound makes a phenol derivative a starting material in the former, and it is the following reaction formulas (12) and [0009].

[Formula 6]



..... (12)

[0010] The diphenoquinone compound obtained could not but become the symmetrical structure of having at least one symmetry axis from it being alike and therefore being manufactured. In JP,1-206349,A, the diphenoquinone compound whose the above-mentioned substituents X5 and X6 are the same, and are a methyl group (-CH3), a phenyl group (-C6H5), a tert-butyl (-C4H9), and a cyclohexyl machine is indicated, and it has two symmetry axes.

[0011] However, the diphenoquinone compound compounded by the above-mentioned reaction formula (12) did not have good compatibility with a binder resin, and was difficult to distribute high concentration in a photosensitive layer. Therefore, the sensitivity of the photosensitive layer obtained was also low.

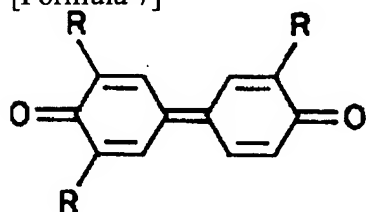
[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was created in order that this invention might solve un-arranging [of the above-mentioned conventional technology], and the purpose can be distributed by high concentration in a photosensitive layer, and it is in offering the charge transfer material which can form the photosensitive layer of high sensitivity.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, a diphenoquinone compound according to claim 1 is the following general formula (1) and [0014].

[Formula 7]

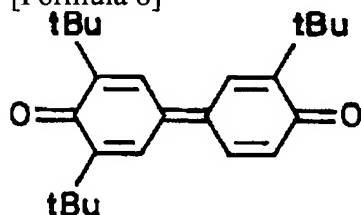


..... (1)

[0015] (-- in this general formula (1) and the following general formulas, R expresses one kind of non-ring type saturated-hydrocarbon machine, an unsaturation hydrocarbon group, or a ring type saturated-hydrocarbon machine as mentioned above It is characterized by what is expressed with).

[0016] In this case, the alkyl group expressed with R of the aforementioned general formula (1) is made into a tert-butyl, and it is the following chemical formula (2) and [0017].

[Formula 8]



..... (2)

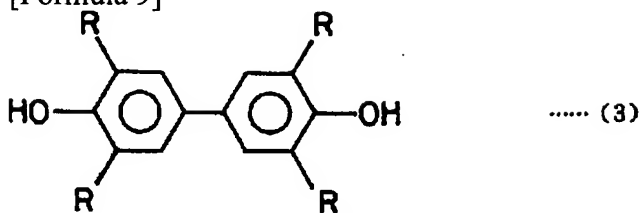
[0018] (-- in this chemical formula and the following chemical formulas, tBu expresses a tert-butyl (-C4H9) It is desirable when it is the diphenoquinone compound expressed with).

[0019] Moreover, an electrophotography photo conductor according to claim 3 is characterized by including claim 1 publication or a diphenoquinone compound according to claim 2 in a photosensitive layer. In this case, a diphenoquinone compound may be used for the use of a sensitizer besides charge transfer material, or others.

[0020] Moreover, the manufacture method of a diphenoquinone compound according to claim 4 is the following general

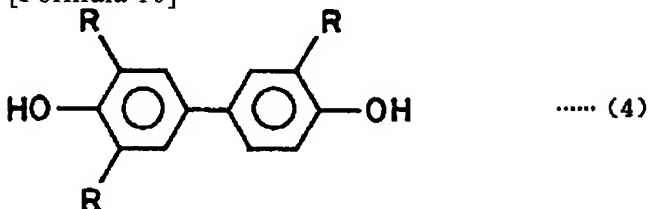
formula and [0021].

[Formula 9]



[0022] One of the non-ring type saturated-hydrocarbon machine with which it comes out and is expressed with the above R of a dihydroxy biphenyl compound expressed, an unsaturation hydrocarbon group, or the ring type saturated-hydrocarbon machines is replaced by hydrogen, and it is the following general formula (3) and [0023].

[Formula 10]



[0024] It is characterized by coming out, compounding the dihydroxy biphenyl compound expressed, oxidizing this dihydroxy biphenyl compound subsequently, and manufacturing a diphenoquinone compound according to claim 1 or 2.

[0025]

[Embodiments of the Invention] It is because the diphenoquinone compound has symmetrical structure, and the thing with the compatibility of the diphenoquinone compound and binder resin which are known conventionally bad [the artificer of this invention] found out that compatibility was so bad that there are many symmetry axes. However, such a report was not able to be found out although the diphenoquinone compound and the synthetic example of the perfect unsymmetrical structure where it does not have any symmetry axes were investigated based on this knowledge.

[0026] Then, in order to obtain a new diphenoquinone compound with perfect unsymmetrical structure, as a result of trying various synthetic methods, it came to obtain the diphenoquinone compound expressed with the aforementioned general formula (1).

[0027] The most fundamental synthetic method for obtaining the diphenoquinone compound expressed with this general formula (1) is two kinds of phenolic compounds expressed with the following general formula (21) and (22) formulas, and [0028].

[Formula 11]



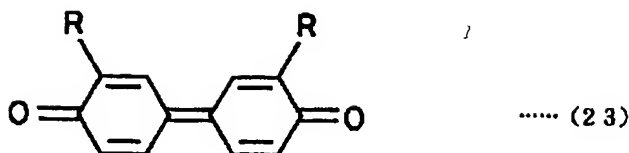
[0029]

[Formula 12]

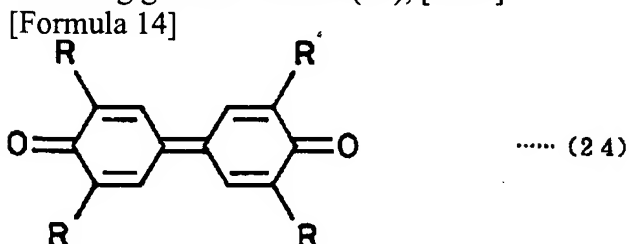


[0030] What is necessary is to consider as ***** and just to compound at the same reaction as the aforementioned reaction formula (12). However, it is the following general formula (23) besides the diphenoquinone compound of the perfect unsymmetrical structure expressed with the aforementioned general formula (1) in this case, and [0031].

[Formula 13]



[0032] The diphenylquinone compound of the imperfect unsymmetrical structure come out of and expressed, the following general formula (24), [0033]



[0034] It will come out and the diphenylquinone compound of the symmetrical structure expressed will also be generated.

[0035] Therefore, the yield of the diphenylquinone compound of the aforementioned general formula (1) is not high, and it is hard to separate it with the diphenylquinone compound of imperfect unsymmetrical structure, or the diphenylquinone compound of perfect symmetrical structure.

[0036]

[Example]

<Reaction 1> [0037]

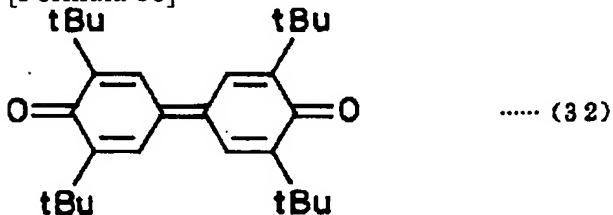
[Formula 15]



[0038] It is chloroform about 2 and 6-G tert-butylphenol 30.0g shown with the above-mentioned chemical formula (31). It melts to 300ml and is potassium permanganate. 91.8g was added and it flowed back at 60 degrees C for 20 hours.

[0039] After carrying out the residue a ** exception, when the filtrate was condensed and the sludge was filtered, 18.3g brown needle crystal was obtained (62% of yield). This brown needle crystal is the following chemical formula (32) and [0040].

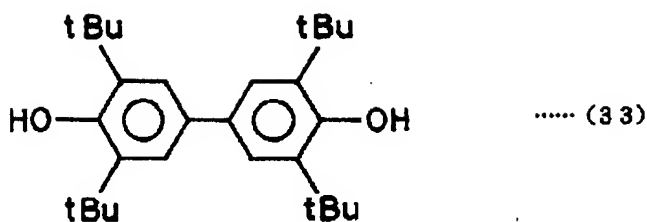
[Formula 16]



[0041] Although it came out and was expected as the diphenylquinone (3, 3', 5, 5'-tetrapod-tertBu-4, 4'-diphenylquinone) expressed, it was checked with the following measured value.

[0042] MS spectrum (m/z): -- the 408 (M+) (molecular weight 408.62) melting point : 242-243 degree-C (1:241 to 241.5 degree C reference) IR-spectrum (KBr): -- drawing 1 (515, 890, 1090, 1365, 1605 (C=O), 2960 cm⁻¹) 1 H-NMR spectrum (CDCl₃): -- drawing 2 delta: -- 1.37 (s, 36H, tert-Bu) and 7.73 -- [(s, 4H, aromatic H) 0043] <A reaction 2>, next diphenylquinone 5.0g of the aforementioned chemical formula (32) are melted to THF(tetrahydrofuran)100ml, and it is a methanol. Sodium borohydride after adding 50ml 0.9g was added and it stirred at the room temperature for 1 hour. It is 1N-hydrochloric acid of colds about a solution. It flowed into 850ml, the sludge was filtered, and it washed with water. The obtained yellow solid-state was recrystallized from ethanol, and 3.4g of matter of yellow needle crystal was obtained (67% of yield). This yellow needle crystal matter is the following chemical formula (33) and [0044].

[Formula 17]



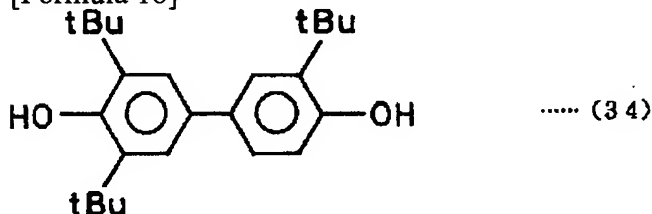
[0045] Although it came out and was expected as the diphenol (3, 3', 5, 5'-tetra-tertBu-4, 4'-dihydroxy biphenyl) expressed, it was checked by the following measurement result.

[0046] MS spectrum (m/z): -- 410 (M+) (molecular weight 410.64) melting point: -- 183-184 degree-C (2:185 degrees C of reference) IR-spectrum (KBr): -- drawing 3 (620, 870, 1105, 1140, 1225, and 1425 --) 2970 3630 (OH) cm⁻¹ H-NMR spectrum (CDCl₃): 5.17 (s, 2H, OH) Drawing 4 delta:1.50 (s, 36H, tert-Bu), 7.35 (s, 4H, aromatic H) [0047] It is benzene about diphenol 1.6g of the <reaction 3> aforementioned chemical formula (33). It dissolved in 80ml, and 2.4ml of solutions of a nitromethane in which 1.2g of aluminum chlorides was dissolved was added, stirring at 5 degrees C on an ice bath.

[0048] 10% hydrochloric acid after stirring the solution for 15 minutes It flowed into 200ml and the organic layer was separated. This organic layer was washed with water and it condensed after dryness by anhydrous sodium sulfate.

[0049] The column chromatography (silica gel : expansion solvent 5%-ethyl acetate / hexane) separated the concentrate, and 0.4g of matter of light yellow needle crystal was obtained (27% of yield). The matter of this light yellow needle crystal is the following chemical formula (34) and [0050].

[Formula 18]



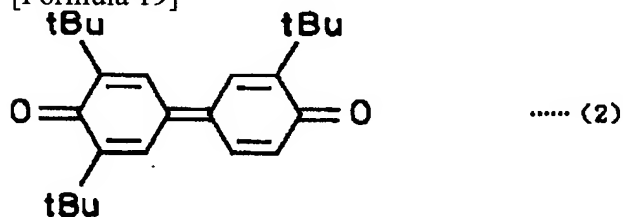
[0051] Although it came out and it was expected that it was the diphenol (3, 3'-5-tree tertBu-4, 4'-dihydroxy biphenyl) expressed, it was checked with the following measured value.

[0052]

MS spectrum (m/z): -- 354 (M+) (molecular weight 354.53) melting point: -- 179-180 degree-C (3:183 to 184.5 degree C reference) IR-spectrum (KBr): -- drawing 5 (820, 880, 1080, 1140, and 1175 --) 1235, 1430, 2955, 3515 (OH), and 3630 (OH) cm⁻¹ H-NMR spectrum (CDCl₃): [Drawing 6 delta:1.46 and 1.50 (each s, 27H tert-Bu),] 4.77 (s, 1H, OH) and 5.18 (s, 1H, OH), 6.70 (d, 1H, aromatic H), 7.20 (m, 1H, aromatic H), 7.33 (s, 2H, aromatic H), 7.43. (d, 1H, aromatic H) [0053] Reference 1:F.M.Menger and D.W.Carnahan and J.Org. Chem., 50, and 3927 reference (1985) 2:M. S.Kharasch and B.S.Joshi, J.Org.Chem., 22, 1439 reference (1957) 3:M.Tashiro and G.Fukata, Org.Prep.Proced.Int., 8 (5), 241 [(1976)0054] It is chloroform about diphenol 1.5g of the <reaction 4> aforementioned chemical formula (34). It melts to 130ml and is a lead dioxide. 20.0g was added and it stirred at the room temperature for 1 hour. The residue was carried out the ** exception, the filtrate was condensed, a small amount of methanol was added, the sludge was filtered, and 1.4g of rough crystals was obtained. The melting point of this rough crystal was 131-133 degrees C.

[0055] This was melted with chloroform, a small amount of methanol was added and recrystallized, and 1.2g of purplish red color needle crystal was obtained. The yield at this time was 79%, and the total yield from a starting material (2, 6-G tert-butylphenol) shown with the aforementioned chemical formula (31) was 9%. This purplish red color needle crystal matter is the following chemical formula (re-** (2) formula) and [0056].

[Formula 19]



[0057] Although it came out and was expected as the diphenoquinone compound (3, 3', 5-tree tertBu-4, 4'-diphenoquinone) expressed, it was checked by the result which measured the physical properties of this purplish red

color needle crystal matter that anticipation had been right.

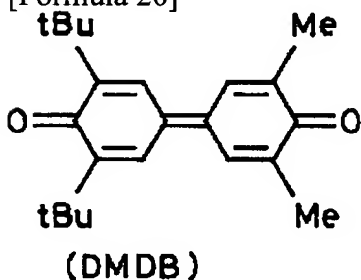
[0058] Melting point : 132 to 133 degree C Elemental analysis Element (% of the weight) : [Measured value] A theoretical value C:81.70 81.77 H: 9.28 9.15 N : It does not detect. 0 O: 9.07 9.08 IR-spectrum(KBr) : -- drawing 7 (840, 895, 1035, 1055, 1085, 1370, and 1595 (C=O) --) 2955 cm⁻¹ H-NMR spectrum (CDCl₃) : Drawing 8 delta:1.36 and 1.37 (each s, 27H, tert-Bu), 6.50 (d, 1H, J = 9.9 Hz, aromatic H), 7.66 (d, 1H, J = 2.7 Hz, aromaticH), 7.73 (d, 1H, J = 2.7 Hz, aromaticH), 7.82-7.85.(m, 2H, aromatic H) 13 C-NMR spectrum (CDCl₃): Drawing 9 delta: 29.14 and 29.47 and 29.56 (-CH₃), 35.68 and 36.05 (-C(CH₃)₃), 125.85, 126.12, 127.72, and 131.18 and 132.10 (=CH-), 135.88, 137.55, 149.45, 151.35 and 151.42 (> C=), a 186.67 and 187.10(>C=O) MS spectrum (m/z) : Drawing 10 The diphenoquinone compound shown by the above-mentioned (2) formula is called "diphenoquinone E" below 352 (molecular weight 352.52 (M⁺)).

[0059] Although the above explained the synthetic method of a compound that R in the aforementioned general formula (1) was a tert-butyl This R The methyl group of the same kind, an ethyl group, an isopropyl machine, a cyclohexyl machine, If a vinyl group, a swine dieny machine, etc. are the non-ring type saturated-hydrocarbon machine of the same kind, an unsaturation hydrocarbon group, or a ring type saturated-hydrocarbon machine in the aforementioned general formula (1), manufacturing by the above-mentioned synthetic method is possible, and the good diphenoquinone compound of compatibility can be obtained.

[0060] In addition, in case a hydrocarbon group is replaced by hydrogen since the strength [a biphenyl skeleton and a hydrocarbon group] of combination is the same when R in the aforementioned general formula (1) is ring type unsaturation hydrocarbon groups, such as a phenyl group, it goes out to combination of a biphenyl skeleton, and diphenoquinone is no longer obtained.

[0061] To the aforementioned polycarbonate (PCZ200), weighing capacity of the polycarbonate ("PCZ200" by Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) and the aforementioned diphenoquinone E which are often used for the <measurement result 1> electrophotography photo conductor was carried out, and as the aforementioned diphenoquinone E was contained by 25, 50, 60, and 70W% of concentration, it dissolved in the methylene chloride, and it considered as the uniform solution. The diphenoquinone compound, [0062] which change to the aforementioned diphenoquinone E and are expressed with the following chemical formula (51) as an example of comparison

[Formula 20]



..... (51)

[0063] To the polycarbonate (PCZ200), weighing capacity of the aforementioned polycarbonate (PCZ200) was carried out to (this diphenoquinone compound is hereafter called "DMDB"), and as DMDB was contained by 25, 40, and 50W% of concentration, it dissolved in the methylene chloride, and it considered as the uniform solution.

[0064] Each solution by which the aforementioned diphenoquinone E is dissolved in 25 - 70W% of concentration, and each solution in which Above DMDB is dissolved were moved to the aluminum cup for differential-thermal-analysis (DTA) measurement, respectively, and were dried for 5 minutes at 80 degrees C after air-drying, and DTA was measured. In addition, the simple substance performed DTA measurement for Diphenoquinone E and DMDB, and each melting point was checked.

[0065] The measurement conditions of DTA were made into nitrogen gas flow rate 100 ml/min passed in 20 degrees C of programming rates, min, the sample weight of 4mg, and a sample room. The DTA differential curve of the diphenoquinone E solution of each concentration is shown in drawing 11 , and the DTA differential curve of the DMDB solution of each concentration is shown in drawing 12 . Although the melting point will not be observed in a DTA differential curve if charge transfer material is dissolving in the binder resin, in DMDB, the 50W% dissolution is carried out and the melting point is observed. In the aforementioned diphenoquinone E, even if it makes it dissolve to 60W%, the melting point is not observed.

[0066] although it is generally said that compatibility of DMDB with a binder resin is high ("the application (1) to the xerography of an unsymmetrical diphenoquinone derivative", Yasuhiro Yamaguchi, et al., and the Society of Electrophotography of Japan -- volume [30th] No. 3 (copy volume No. 96)) Solubility [as opposed to a binder resin (polycarbonate (PCZ200)) in the direction of the aforementioned diphenoquinone E] is higher than the DMDB as 266

(2), (September 10, 1991), aforementioned drawing 11, and the DTA differential curve of drawing 12 show. These results are collectively described in the following table 1. All over the following table 1, what compatibility fitness and ** did not measure O and poor compatibility and - did not measure compatibility, a ** defect, and x for is expressed.

[0067]

[Table 1]

表 1. ジフェノキノンEとDMDBの相溶性の比較結果

| PCZ200に対する 濃度 (W%) | ジフェノキノンE | DMDB |
|-----------------------|----------|------|
| 25 | ○ | ○ |
| 40 | — | Δ |
| 50 | ○ | × |
| 60 | Δ | — |
| 70 | × | — |

[0068] The tetrapod-tertBu-diphenquinone expressed with the <measurement result 2> next the aforementioned diphenquinone E, Above DMDB, and the aforementioned chemical formula (32) was dissolved in the acetonitrile solvent dried, respectively so that it might become the concentration of 0.25×10^3 - 0.5×10^3 mol/l. It is the following chemical formula (52) and [0069] similarly.

[Formula 21]



..... (52)

[0070] It came out and the para benzoquinone expressed was used as the solution of 5×10^3 mol/l. The reduction potential was measured using the cyclic voltammetry, having made the tetraethylammonium chloride of 0.2 mol/l into the supporting electrolyte for these solutions, and having used the glassy carbon as the working electrode for platinum by having used a counter electrode and silver into the reference electrode. The measurement result of the reduction potential of each aforementioned compound is shown in the next table 2.

[0071]

[Table 2]

表 2. 還元電位の測定結果

| 測定化合物 | 還元電位 (V) |
|--------------------|----------|
| ジフェノキノンE | 0.60 |
| DMDB | 0.16 |
| テトラ-tertBu-ジフェノキノン | -0.10 |
| p-ベンゾキノン | -0.25 |

[0072] Although it is said that para benzoquinone is generally the electronic acceptance matter, since the diphenquinone compounds, such as tetrapod-tertBu-diphenquinone, is [the reduction potential] more expensive, the reduction potential of the para benzoquinone shows that the electronic receptiveness of a diphenquinone compound is high. Also in such a diphenquinone compound, the diphenquinone E of a reduction potential of this invention is the highest, and it turns out that it is the outstanding electronic acceptance matter which is not until now. Thus, the diphenquinone E of this invention is applicable as various high-performance material, such as for example, an electric conduction agent, an electrification control agent, an EL element, a sensitizer of photochemical reaction, charge transfer matter for electrophotography photo conductors, and high conductivity matter by the electron donor acceptor complex.

[0073]

[Example] A <application>, next the electrophotography photo conductor using the aforementioned diphenquinone E of this invention matter are explained. High grade oxy-titanium phthalocyanine It is a glass bead about 5g. Dry grinding

is carried out with a paint shaker with 50ml for 100 hours, next it is n-propanol. 50ml and polyvinyl butyral 5g is added, wet milling is carried out for 1 hour, and it is a methyl ethyl ketone further. In addition, 100ml distributed for 10 hours. The dip painting cloth of the solution distributed and obtained was carried out to drum lifting made from aluminum shown with the sign 5 of drawing 13, it dried and the charge generating layer 3 with a thickness of 0.2 micrometers was formed.

[0074] Coating of the solution which changes from the aforementioned diphenquinone E4 weight section and the polycarbonate 12 weight section to the front face to the THF100 weight section was carried out by dip coating, the charge transfer layer 4 with a thickness of 20 micrometers was formed, the photosensitive layer 6 which dries at 80 degrees C for 1 hour, and consists of the aforementioned charge generating layer 3 and the aforementioned charge transfer layer 4 was formed, and the right electrification type electrophotography photo conductor 2 was manufactured by the functional discrete type.

[0075] In order to change the ratio of the aforementioned diphenquinone E and a polycarbonate, on the front face of the aforementioned charge generating layer 3 Coating of the solution which consists of the aforementioned diphenquinone E12 weight section and the polycarbonate 8 weight section is carried out by dip coating to the THF100 weight section, respectively. With a thickness of 20 micrometers charge transfer layer 4' was formed, photosensitive-layer 6' which dries at 80 degrees C for 1 hour, and consists of the aforementioned charge generating layer 3 and aforementioned charge transfer layer 4' was formed, and right electrification type electrophotography photo conductor 2' was manufactured by the functional discrete type.

[0076] The aforementioned diphenquinone E used when the <example of comparison> aforementioned electrophotography photo conductor 2 and 2' were manufactured was changed into DMDB, and the right electrification type electrophotography photo conductor was manufactured for structure, manufacture conditions, and thickness by the functional discrete type like the aforementioned electrophotography photo conductor 2 and 2'.

[0077] <Measurement result> The reduction-by-half exposure energy (lux*sec) of two electrophotography photo conductors using above-mentioned diphenquinone E and two electrophotography photo conductors using DMDB was measured.

[0078] After this reduction-by-half exposure energy's expressing the sensitivity of an electrophotography photo conductor, and measurement having carried out a voltage setup, having made corona discharge perform in a dark place so that corona discharge current may be first set to 17microA and right-electrifying each electrophotography photo conductor, it exposed by the white light and the exposure energy which surface potential reduces by half from 700V to 350V was searched for. A measurement result is shown in the following table 3.

[0079]

[Table 3]

表 3. ジフェキノEとDMDBの感度の比較

| 電荷移動物質 | 電荷移動物質:ジフェキノE:THF | 感度(lux*sec) |
|--------|-------------------|-------------|
| ジフェキノE | 4 : 12 : 100 | 15 |
| | 12 : 8 : 100 | 4.5 |
| DMDB | 4 : 12 : 100 | 33 |
| | 12 : 8 : 100 | 感光体特性なし |

[0080] Sensitivity is also high, so that concentration which the photo conductor using the diphenquinone E of this invention matter is high sensitivity more clearly than the photo conductor which used DMDB, and is distributed is made high from this table 3.

[0081] In addition, when DMDB, a polycarbonate, and THF were made into the rate of 12:8:100 in the weight section, the crystal of DMDB deposited and the photo conductor property was not acquired.

[0082]

[Effect of the Invention] Since the diphenquinone compound of this invention has high electron mobility and compatibility with a binder resin is good, high concentration can be distributed in a photosensitive layer and the electrophotography photo conductor of high sensitivity can be obtained easily. Moreover, according to this invention method, the diphenquinone compound can be manufactured easily.

[Translation done.]

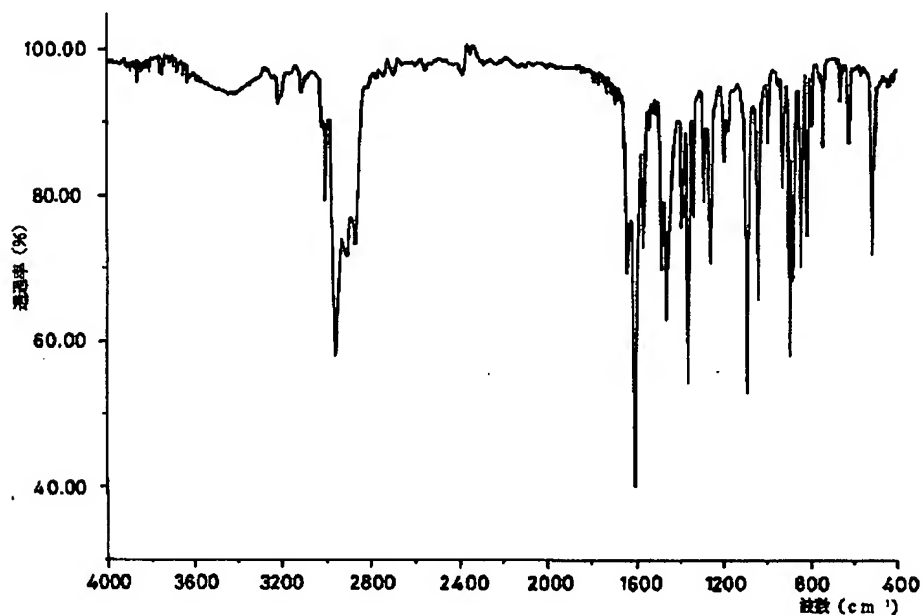
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

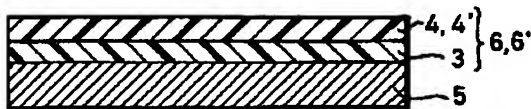
DRAWINGS

[Drawing 1]

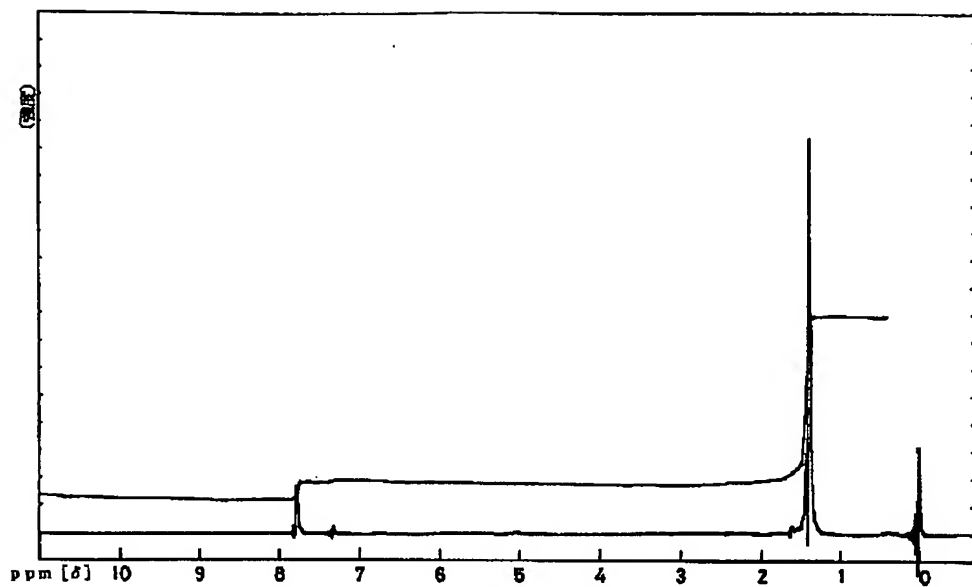


[Drawing 13]

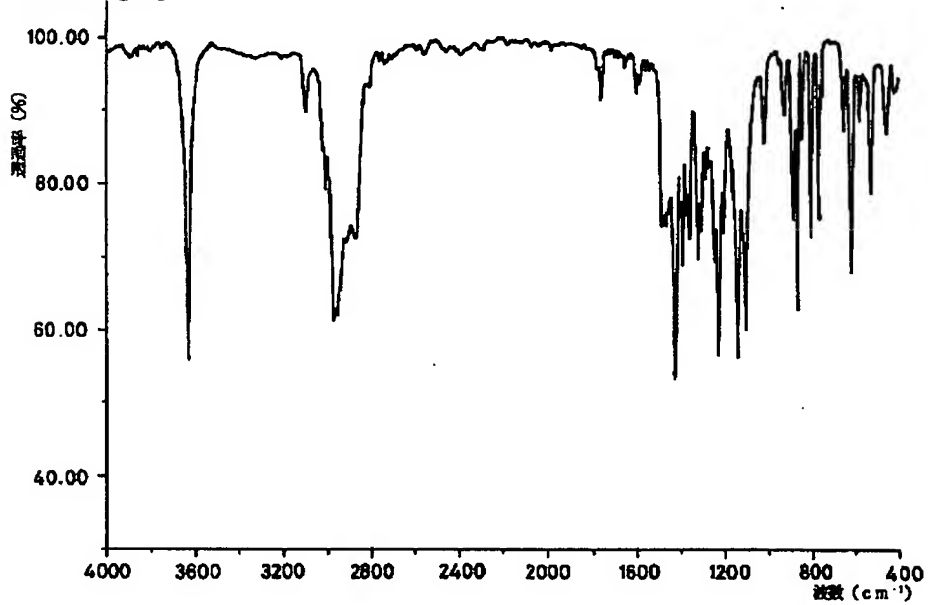
2,2'



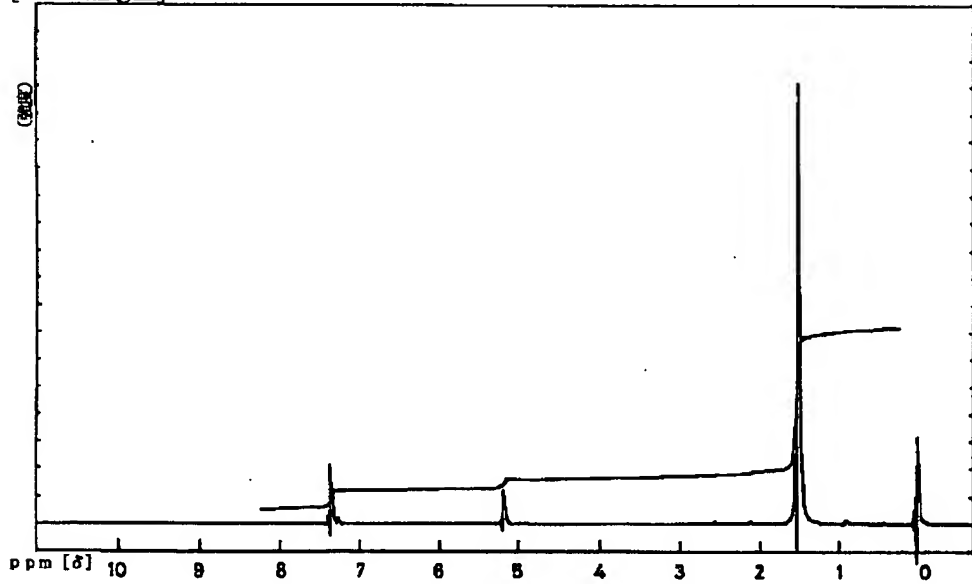
[Drawing 2]



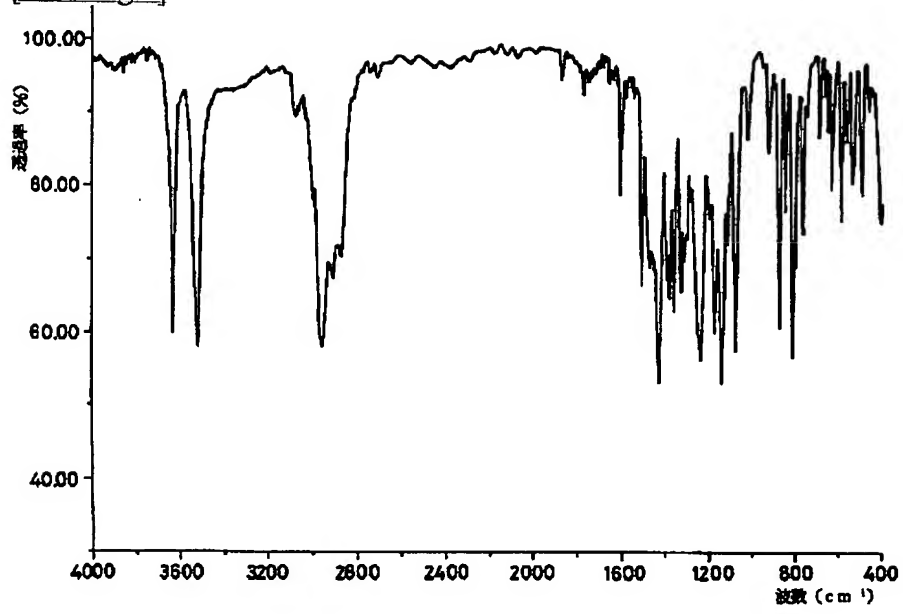
[Drawing 3]



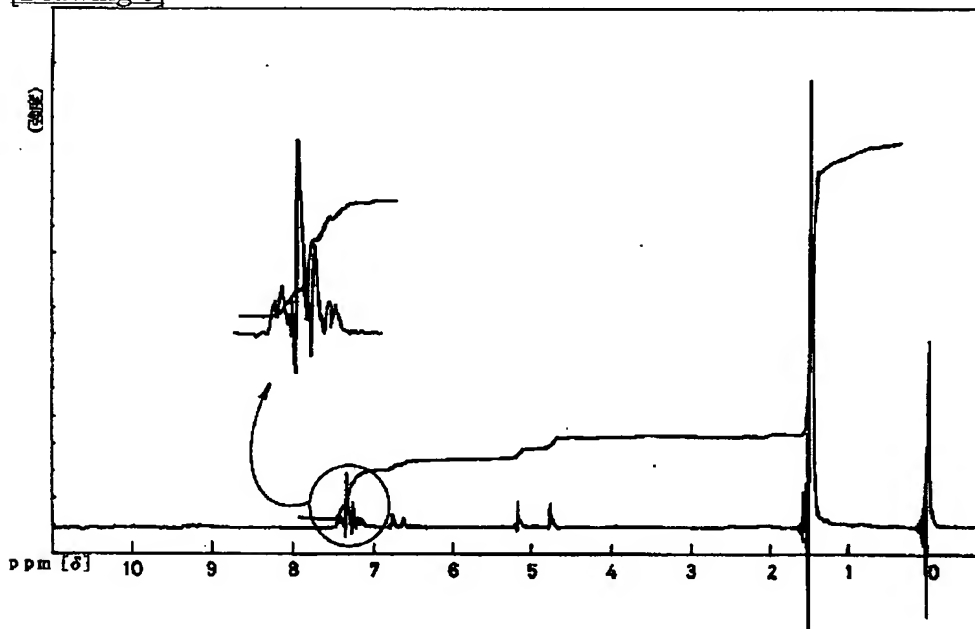
[Drawing 4]



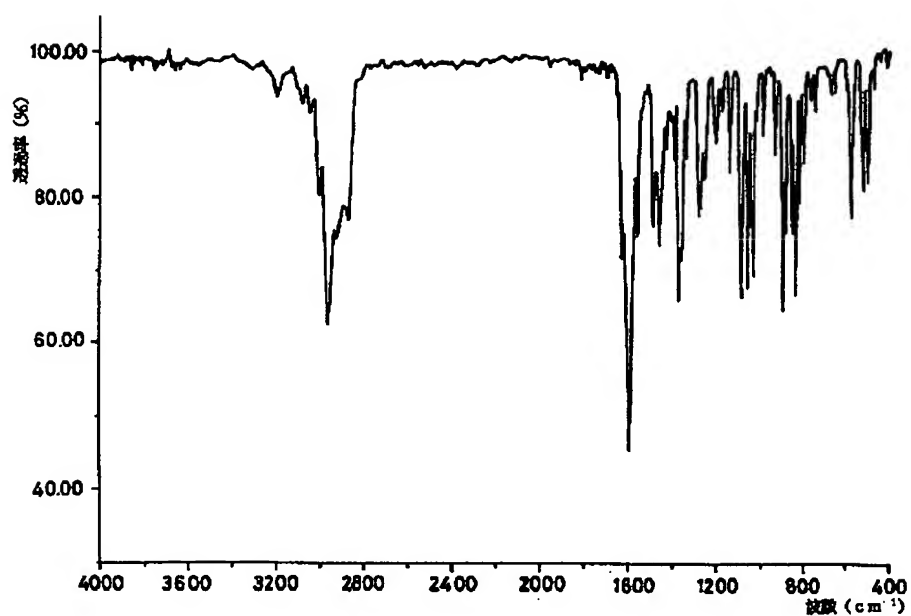
[Drawing 5]



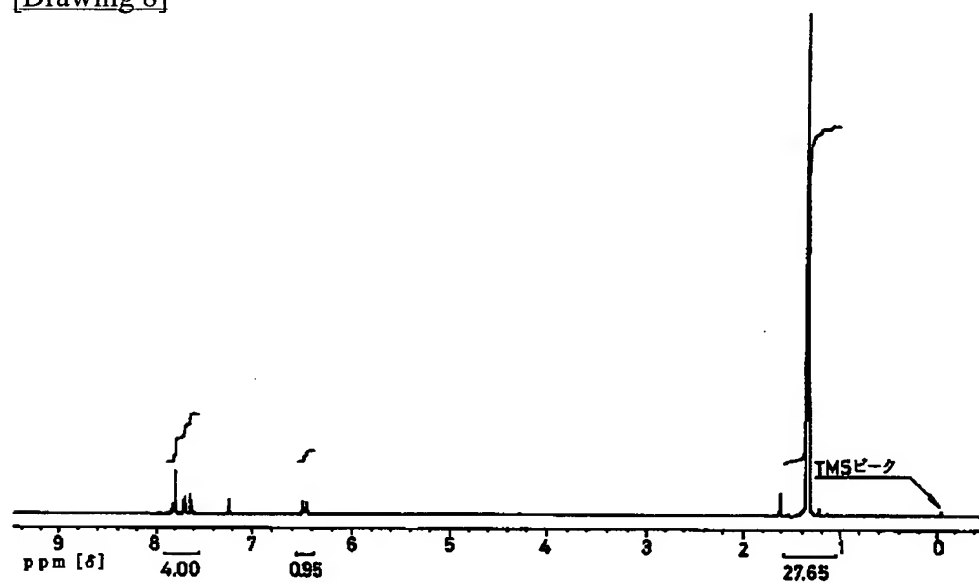
[Drawing 6]



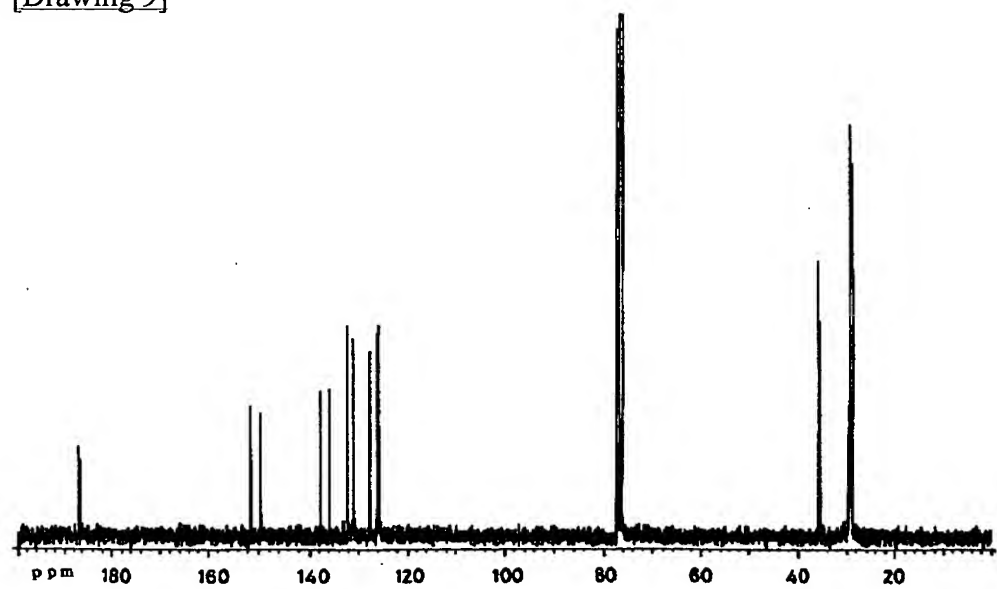
[Drawing 7]



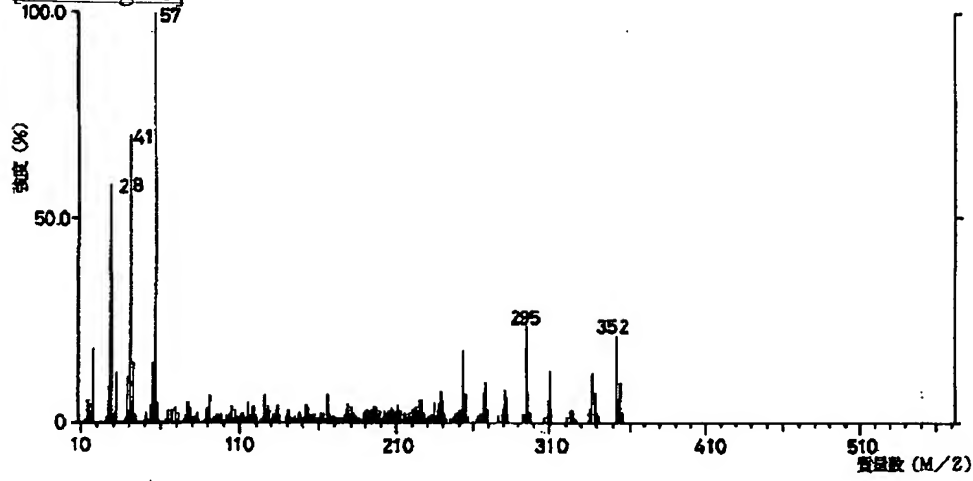
[Drawing 8]



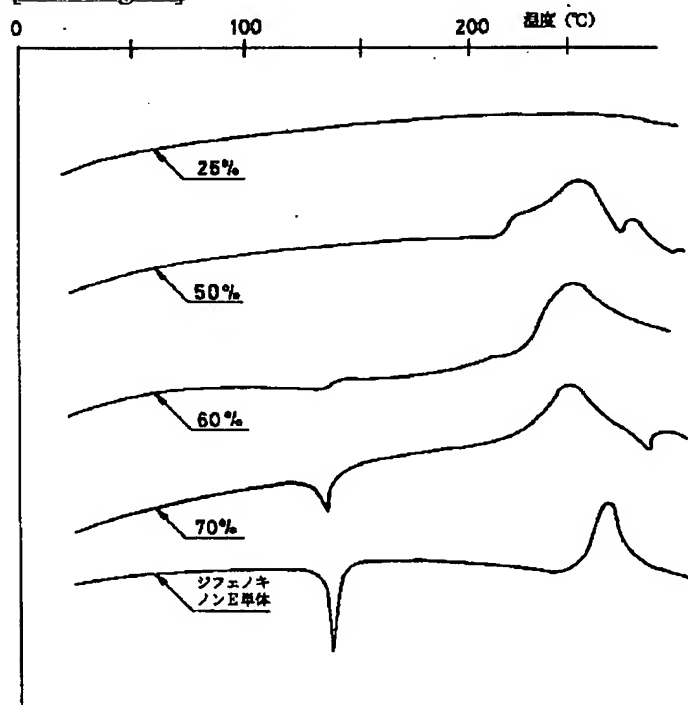
[Drawing 9]



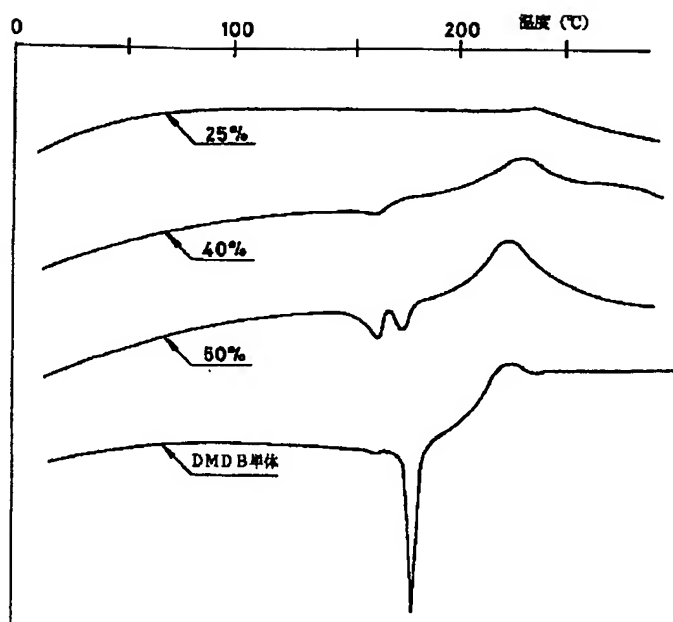
[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-136858

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|----------------|---------|
| C 0 7 C 49/653 | | 9049-4H | C 0 7 C 49/653 | |
| 45/29 | | | 45/29 | |
| G 0 3 G 5/05 | 1 0 4 | | G 0 3 G 5/05 | 1 0 4 B |

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平7-319718

(22) 出願日 平成7年(1995)11月14日

(71) 出願人 000002037

新電元工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71) 出願人 000180128

山梨電子工業株式会社

山梨県甲府市宮原町1014

(72) 発明者 七澤 真人

山梨県甲府市里吉1丁目9番10号

(72) 発明者 鈴木 宏記

山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石島 茂男 (外1名)

最終頁に続く

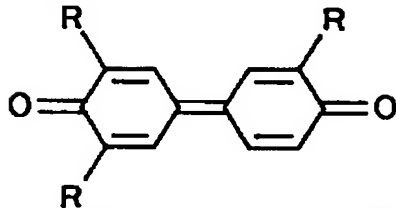
(54) 【発明の名称】 ジフェノキノン化合物、その製造方法、及びそのジフェノキノン化合物を用いた電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 感光層中に高濃度に分散できる電荷移動材料を提供する。

【解決手段】 感光層中の電荷移動物質として、下記一般式(1)で表されるジフェノキノン化合物、

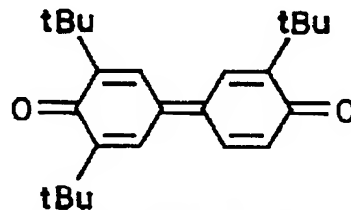
【化1】



..... (1)

(この一般式(1)では、Rは同じ種類の非環式飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、若しくは環式飽和炭化水素基を表す。)を用いる。このジフェノキノン化合物は電子移動度が高く、バインダー樹脂との相溶性がよい。前記一般式(1)中のRをtert-ブチル基とし、下記化学式(2)で表されるジフェノキノン化合物、

【化2】



とすれば、安価で簡単に合成できる。

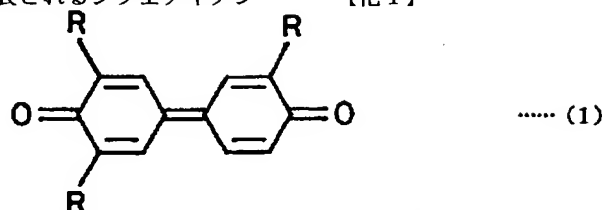
..... (2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるジフェノキノン

化合物。

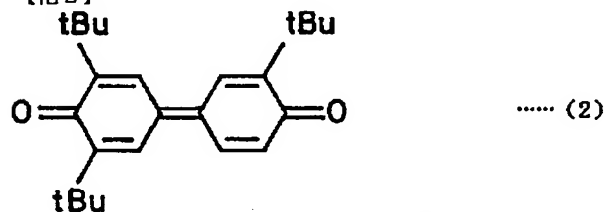
【化 1】



(この一般式 (1)、及び以下の一般式の中では R は同じ種類の非環式飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、若しくは環式飽和炭化水素基を表す。)

【請求項 2】 下記化学式 (2) で表されるジフェノキノン化合物。

【化 2】

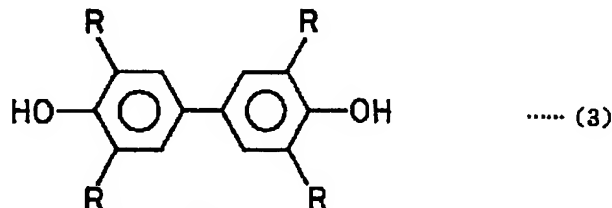


(この化学式 (2)、及び以下の化学式において、tBu はtert-ブチル基(-C₄H₉)を表す。)

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載のジフェノキノン化合物を感光層中に含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 4】 下記一般式 (3)、

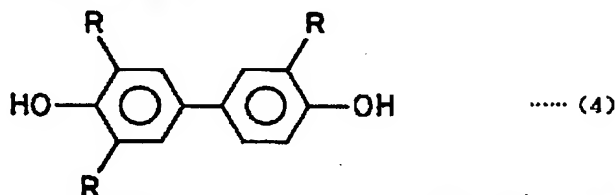
【化 3】



で表されるジヒドロキシビフェニル化合物の、前記 R で表される非環式飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、若しくは環式飽和炭化水素基の 1 つを水素と置換して、下

記一般式 (4)、

【化 4】



で表されるジヒドロキシビフェニル化合物を生成し、次いで、該ジヒドロキシビフェニル化合物を酸化して請求項 1 又は請求項 2 記載のジフェノキノン化合物を製造することを特徴とするジフェノキノン化合物製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子移動性材料を用いる技術分野にかかり、特に、ジフェノキノン構造を有する電子移動性の電荷輸送物質に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機感光層が用いられている電子写真感光体を、その有機感光層の構造で分類した場合、電荷発生層と電荷輸送層とが積層された機能分離型有機感光体と、電荷輸送物質と電荷発生物質とが単層中に分散された単層分散型の有機感光体とに分けることができる。ど

ちらの構造の電子写真感光体についても、高感度、高画質であることを求められるので、用いられる電荷輸送物質にも高電荷移動性を要求されている。

【0003】 他方、有機感光層を帯電型で分類した場合には、表面を負電位に帯電させる負帯電方式と正電位に帯電させる正帯電方式とに分けることができるが、従来知られている電荷輸送物質のうち、電荷移動度が高い有機物質には正孔移動性のものが多いことから、従来では、その正孔移動性物質を用いるために、コロナ放電によって有機感光層表面を負電位に帯電させる負帯電型の電子写真感光体が主流となっている。

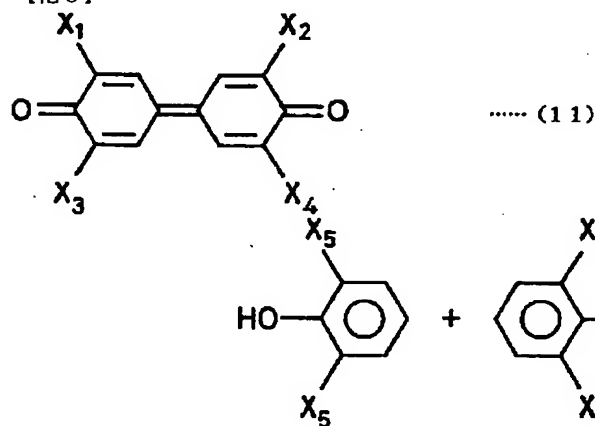
【0004】 しかしながら近年では、コロナ放電の際に発生するオゾンによる環境汚染が問題視されており、帯電方式が見直されている。また、オゾンによる感光体表面の劣化も問題視されており、コロナ放電を用いずに感

光層表面を帯電できる正帯電型の有機感光層の開発が盛んに行われている。

【0005】このような正帯電型電子写真感光体の有機感光層は、バインダー樹脂であるポリカーボネート中に電子移動性の電荷輸送物質を分散させて成膜し、数十ミクロンの厚みに形成しているが、例えば従来知られている電子移動性の電荷輸送物質である2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンでは、バインダー樹脂との相溶性が悪く、感光層中に少量しか分散させることができないため、低感度の電子写真感光体しか得られなかった。ここにおいて、下記一般式(11)、

【0006】

【化5】



【0010】によって製造されることから、得られるジフェノキノン化合物は、少なくとも1つの対称軸を有する対称構造とならざるを得なかった。特開平1-206349号公報では、上記置換基X5、X6が同一のものであって、それがメチル基(-CH3)、フェニル基(-C6H5)、tert-ブチル基(-C4H9)、シクロヘキシル基であるジフェノキノン化合物が開示されており、対称軸を2つ有している。

【0011】しかしながら上記化学反応式(12)で合成されるジフェノキノン化合物は、バインダー樹脂との相溶性が良好ではなく、感光層中に高濃度に分散させることが困難であった。そのため、得られる感光層の感度も低かった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の不都合を解決するために創作されたもので、その目的は、感光層中に高濃度で分散でき、高感度の感光層を形成できる電荷移動材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載のジフェノキノン化合物は、下記一般式(1)、

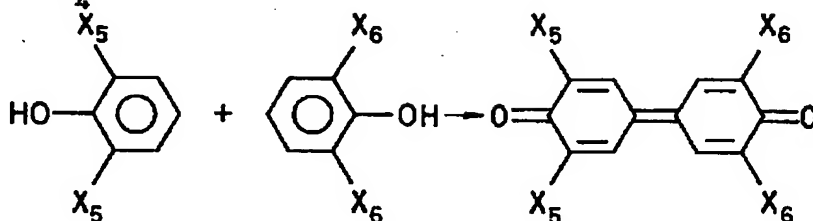
【0014】

【0007】で表されるジフェノキノン化合物が、電子移動度が高い電荷輸送物質として注目されており、高感度の感光層を形成できると期待されている。

【0008】このようなジフェノキノン化合物をバインダー樹脂にできるだけ高濃度に分散させるためには、従来は、前記一般式(11)式中の置換基X1~X4は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素化合物とすることが望ましいと考えられているが、このジフェノキノン化合物は、従来ではフェノール誘導体を出発物質とし、次のような化学反応式(12)、

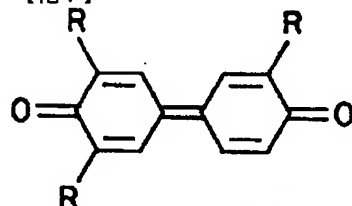
【0009】

【化6】



..... (12)

【化7】



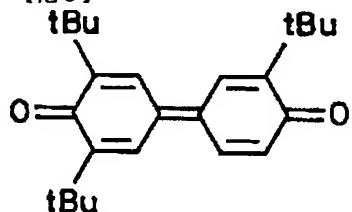
..... (1)

【0015】(前述した通り、この一般式(1)、及び以下の一般式において、Rは一種類の非環式飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、若しくは環式飽和炭化水素基を表す。)で表されることを特徴とする。

【0016】この場合、前記一般式(1)のRで表されるアルキル基をtert-ブチル基とし、下記化学式(2)、

【0017】

【化8】



..... (2)

【0018】(この化学式、及び以下の化学式において、tBuはtert-ブチル基(-C4H9)を表す。)で表

されるジフェノキノン化合物とすると好ましい。

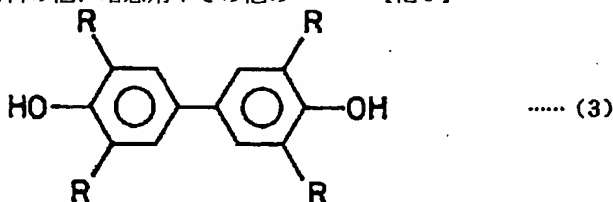
【0019】また、請求項3記載の電子写真感光体は、請求項1記載又は請求項2記載のジフェノキノン化合物を感光層中に含むことを特徴とする。この場合、ジフェノキノン化合物は電荷移動材料の他、増感剤やその他の

用途に用いられてもよい。

【0020】また、請求項4記載のジフェノキノン化合物の製造方法は、下記一般式、

【0021】

【化9】

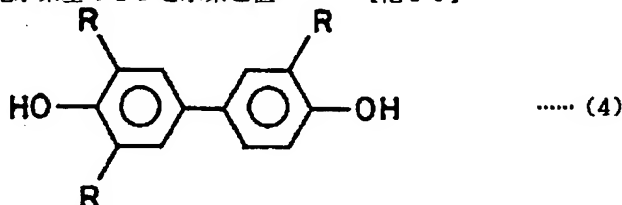


【0022】で表されるジヒドロキシビフェニル化合物の前記Rで表される非環式飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、若しくは環式飽和炭化水素基の1つを水素と置

換して下記一般式(3)、

【0023】

【化10】



【0024】で表されるジヒドロキシビフェニル化合物を合成し、次いで、該ジヒドロキシビフェニル化合物を酸化して請求項1又は請求項2記載のジフェノキノン化合物を製造することを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の発明者は、従来知られているジフェノキノン化合物とバインダー樹脂との相溶性が悪いのは、ジフェノキノン化合物が対称構造となることが原因であり、また、対称軸が多いほど相溶性が悪いことを見出した。しかしながら、この知見に基づき、いかなる対称軸も有さない完全非対称構造のジフェノキノン化合物や、合成例を調査したが、そのような報

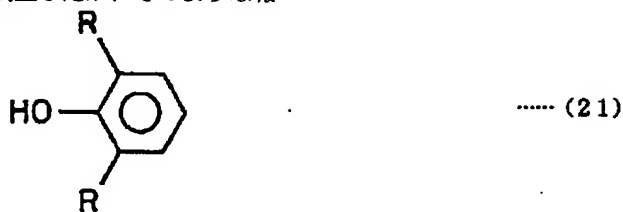
告は見出すことができなかった。

【0026】そこで、完全非対称構造で新規なジフェノキノン化合物を得るために、種々の合成方法を試みた結果、前記一般式(1)で表されるジフェノキノン化合物を得るに到った。

【0027】この一般式(1)で表されるジフェノキノン化合物を得るための、最も基本的な合成方法は、下記一般式(21)、(22)式で表される2種類のフェノール化合物、

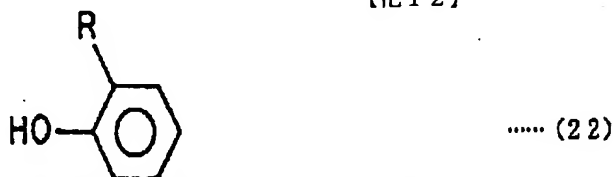
【0028】

【化11】



【0029】

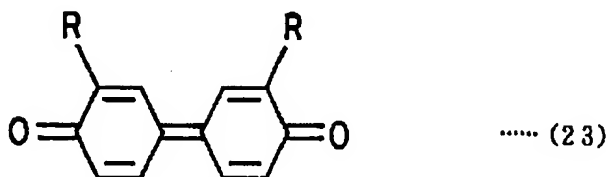
【化12】



【0030】を出発物質とし、前記化学反応式(12)と同じ反応で合成すればよい。但し、この場合は、前記一般式(1)で表される完全非対称構造のジフェノキノン化合物の他、下記一般式(23)、

【0031】

【化13】

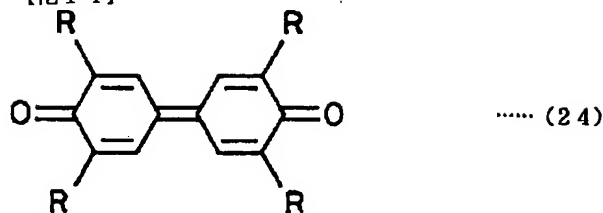


【0032】で表される不完全非対称構造のジフェノキ

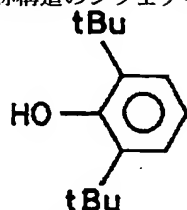
ノン化合物や下記一般式(24)、

【0033】

【化14】



【0034】で表わされる対称構造のジフェノキノン化

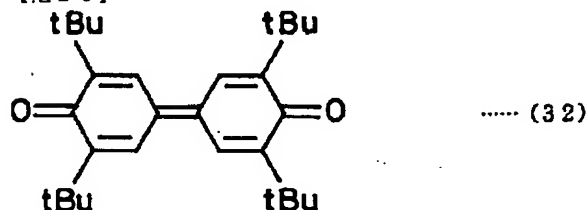


【0038】上記化学式(31)で示される、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 30.0 g をクロロホルム 300 ml に溶かし、過マンガン酸カリウム 91.8 g を加え 60℃ で 20 時間還流した。

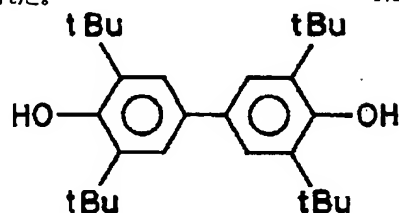
【0039】残留物をろ別した後、ろ液を濃縮して析出物をろ過したところ、18.3 g の褐色針状結晶を得た(収率 62%)。この褐色針状結晶は下記化学式(32)、

【0040】

【化16】



【0041】で表されるジフェノキノン(3,3',5,5'-テトラ-tert-Bu-4,4'-ジフェノキノン)と予想されたが、下記測定値により確認された。



【0045】で表されるジフェノール(3,3',5,5'-テトラ-tert-Bu-4,4'-ジヒドロキシビフェニル)と予想されたが、次の測定結果により確認された。

【0046】MSスペクトル(m/z): 410 (M⁺) (分子量 410.64)

融点: 183-184℃ (文献2: 185℃)

IRスペクトル(KBr): 図3 (620, 870, 1105, 1140, 1225, 1425, 2970, 3630(OH) cm⁻¹)

¹H-NMRスペクトル(CDC1₃): 図4

δ: 1.50(s, 36H, tert-Bu), 5.17(s, 2H, OH), 7.35(s, 4H, ar

omat H) 化合物も生成されてしまう。

【0035】従って、前記一般式(1)のジフェノキノン化合物の収率は高くなく、また、不完全非対称構造のジフェノキノン化合物や完全対称構造のジフェノキノン化合物とは分離し難い。

【0036】

【実施例】

<反応1>

【0037】

【化15】

【0042】MSスペクトル(m/z): 408 (M⁺) (分子量 408.62)

融点: 242-243℃ (文献1: 241-241.5℃)

IRスペクトル(KBr): 図1 (515, 890, 1090, 1365, 1605(C=O), 2960 cm⁻¹)

¹H-NMRスペクトル(CDC1₃): 図2

δ: 1.37(s, 36H, tert-Bu), 7.73(s, 4H, aromatic H)

【0043】<反応2>次に、前記化学式(32)のジフェノキノン 5.0 g を THF (テトラヒドロフラン) 100 ml に溶かし、メタノール 50 ml を加えた後、水素化ホウ素ナトリウム 0.9 g を加え室温で 1 時間かき混ぜた。溶液を冷 1N-塩酸 850 ml に注ぎ、析出物をろ過し水で洗浄した。得られた黄色固体をエタノールより再結晶し、黄色針状結晶の物質を 3.4 g 得た(収率 67%)。この黄色針状結晶物質は下記化学式(33)、

【0044】

【化17】

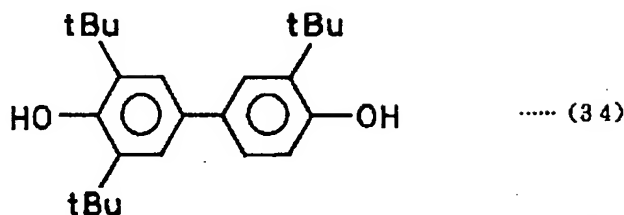
omat H)

【0047】<反応3>前記化学式(33)のジフェノール 1.6 g をベンゼン 80 ml に溶解し、氷浴上 5℃ でかき混ぜながら塩化アルミニウム 1.2 g を溶解させたニトロメタンの溶液を 2.4 ml 加えた。

【0048】その溶液を 15 分間かき混ぜた後、10% 塩酸 200 ml に注ぎ有機層を分離した。この有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮した。

【0049】濃縮物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル: 展開溶媒 5%-酢酸エチル/ヘキサン)によ

り分離し、淡黄色針状結晶の物質を0.4 g得た(収率27%)。この淡黄色針状結晶の物質は、下記化学式(34)、



【0051】で表されるジフェノール(3,3'-5-トリ-tert-Bu-4,4'-ジヒドロキシビフェニル)であると予想されたが、下記測定値によって確認された。

【0052】

MSスペクトル(m/z): 354 (M⁺) (分子量354.53)

融点: 179-180℃ (文献3: 183-184.5℃)

IRスペクトル(KBr): 図5 (820, 880, 1080, 1140, 1175, 1235, 1430, 2955, 3515(OH), 3630(OH) cm⁻¹)

¹H-NMRスペクトル(CDC1₃): 図6

δ: 1.46 and 1.50 (each s, 27H, tert-Bu), 4.77 (s, 1H, OH), 5.18 (s, 1H, OH), 6.70 (d, 1H, aromatic H), 7.20 (m, 1H, aromatic H), 7.33 (s, 2H, aromatic H), 7.43 (d, 1H, aromatic H).

【0053】文献1: F. M. Menger and D. W. Carnahan, J. Org. Chem., 50, 3927 (1985)

文献2: M. S. Kharasch and B. S. Joshi, J. Org. Chem., 22, 1439 (1957)

文献3: M. Tashiro and G. Fukata, Org. Prep. Proced. Int., 8(5), 241 (1976)

【0054】<反応4>前記化学式(34)のジフェノール1.5 gをクロロホルム130 mlに溶かし、二酸化鉛20.0 gを加え室温で1時間かき混ぜた。残留

【0050】

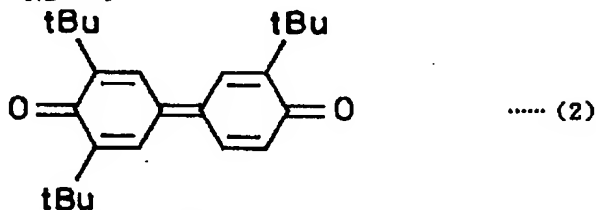
【化18】

物をろ別し、ろ液を濃縮し、少量のメタノールを加えて析出物をろ過して粗結晶1.4 gを得た。この粗結晶の融点は131-133℃であった。

【0055】これをクロロホルムに溶かし、少量のメタノールを加えて再結晶し、赤紫色針状結晶1.2 gを得た。このときの収率は79%であり、前記化学式(31)で示される出発物質(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)からの総収率は9%であった。この赤紫色針状結晶物質は、下記化学式(再掲(2)式)、

【0056】

【化19】



【0057】で表されるジフェノキノン化合物(3,3',5-トリ-tert-Bu-4,4'-ジフェノキノン)と予想されたが、この赤紫色針状結晶物質の物性を測定した結果によって予想が正しかったことが確認された。

【0058】融点: 132-133℃

| 元素分析 | 元素(重量%): 測定値 | 理論値 |
|------|--------------|-------|
| | C: 81.70 | 81.77 |
| | H: 9.28 | 9.15 |
| | N: 検出せず | 0 |
| | O: 9.07 | 9.08 |

ぶ。

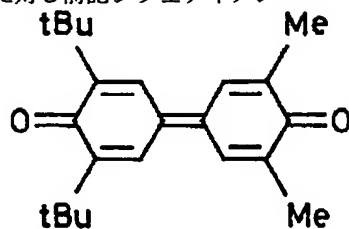
IRスペクトル(KBr): 図7 (840, 895, 1035, 1055, 1085, 1370, 1595(C=O), 2955 cm⁻¹) ¹H-NMRスペクトル(CDC1₃): 図8 δ: 1.36 and 1.37 (each s, 27H, tert-Bu), 6.50 (d, 1H, J = 9.9 Hz, aromatic H), 7.66 (d, 1H, J = 2.7 Hz, aromatic H), 7.73 (d, 1H, J = 2.7 Hz, aromatic H), 7.82-7.85 (m, 2H, aromatic H). ¹³C-NMRスペクトル(CDC1₃): 図9 δ: 29.14, 29.47 and 29.56 (-CH₃), 35.68 and 36.05 (-C(CH₃)₃), 125.85, 126.12, 127.72, 131.18 and 132.10 (=CH-), 135.88, 137.55, 149.45, 151.35 and 151.42 (>C=), 186.67 and 187.10 (>C=O). MSスペクトル(m/z): 図10 352 (M⁺) (分子量352.52)以下、上記(2)式で示されるジフェノキノン化合物を「ジフェノキノンE」と呼

【0059】以上は、前記一般式(1)中のRがtert-ブチル基である化合物の合成方法について説明したが、このRは、同じ種類のメチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、ビニル基、ブタジエニル基等、前記一般式(1)中で同一種類の非環式飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、若しくは環式飽和炭化水素基であれば上記合成方法によって製造することが可能であり、相溶性のよいジフェノキノン化合物を得ることができる。

【0060】なお、前記一般式(1)中のRがフェニル基等の環式不飽和炭化水素基である場合には、ビフェニル骨格と炭化水素基の結合の強さが同じであるため、炭化水素基を水素に置換する際に、ビフェニル骨格の結合ま

で切れてしまい、ジフェノキノンが得られなくなってしまう。

【0061】＜測定結果1＞電子写真感光体によく使われるポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製「PCZ200」)と前記ジフェノキノンEとを秤量し、前記ポリカーボネート(PCZ200)に対し前記ジフェノキノン



(DMDB)

【0063】(以下、このジフェノキノン化合物を、「DMDB」と呼ぶ)、と前記ポリカーボネート(PCZ200)を秤量し、ポリカーボネート(PCZ200)に対しDMDBが25、40、50W%の濃度で含まれるようにして塩化メチレンに溶解し均一溶液とした。

【0064】前記ジフェノキノンEが25～70W%の濃度に溶解されている各溶液と、前記DMDBが溶解されている各溶液とを、それぞれ示差熱分析(DTA)測定用のアルミニウムカップに移し、風乾後80℃で5分間乾燥し、DTAの測定を行った。なお、ジフェノキノンE及びDMDBを単体でDTA測定を行い、それぞれの融点を確認した。

【0065】DTAの測定条件は、昇温速度20℃/min、試料重量4mg、試料室に流す窒素ガス流量100ml/minとした。図11に各濃度のジフェノキノンE溶液のDTA示差曲線を、図12に各濃度のDMDB溶液のDTA示差曲線を示す。電荷移動材料がバイ

Eが25、50、60、70W%の濃度で含まれるようにして塩化メチレンに溶解し均一溶液とした。比較例として、前記ジフェノキノンEにかえ、下記化学式(51)で表されるジフェノキノン化合物、

【0062】

【化20】

..... (51)

ダー樹脂に溶解していればDTA示差曲線中に融点が観測されないが、DMDBでは、50W%溶解させたもので融点が観測されている。前記ジフェノキノンEでは60W%まで溶解させても融点は観測されない。

【0066】一般的にDMDBはバインダー樹脂との相溶性が高いと言われているが(「非対称ジフェノキノン誘導体のゼログラフィーへの応用(1)」, 山口康浩, et al., 電子写真学会誌, 第30巻第3号(通巻96号), 266(2), (1991年9月10日)), 前記図11、図12のDTA示差曲線から分かる通り、そのDMDBよりも前記ジフェノキノンEの方がバインダー樹脂(ポリカーボネート(PCZ200))に対する溶解性が高い。これらの結果を下記表1にまとめて記す。下記表1中で、○は相溶性良好、△は相溶性やや不良、×は相溶性不良、－は測定しなかったことを表す。

【0067】

【表1】

表 1. ジフェノキノンEとDMDBの相溶性の比較結果

| PCZ200に対する濃度 (W%) | ジフェノキノンE | DMDB |
|-------------------|----------|------|
| 25 | ○ | ○ |
| 40 | － | △ |
| 50 | ○ | × |
| 60 | △ | － |
| 70 | × | － |

【0068】＜測定結果2＞次に、前記ジフェノキノンE、前記DMDB、前記化学式(32)で表されるテトラ-tertBu-ジフェノキノンと、それぞれ乾燥したアセトニトリル溶媒に0.25×10³～0.5×10³mol/lの濃度になるように溶解した。同様に下記化学式(52)、

【0069】

【化21】



..... (52)

【0070】で表されるp-ベンゾキノンを5×10³mol/lの溶液とした。これらの溶液を、0.2mol/lの塩化テトラエチルアンモニウムを支持電解質とし、また、プラチナを対極、銀を参照電極、グラッシカーボンを作用電極として、サイクリックボルタメト

リーを用いて還元電位を測定した。前記各化合物の還元電位の測定結果を次の表2に示す。

【0071】

【表2】

表2. 還元電位の測定結果

| 測定化合物 | 還元電位 (V) |
|--------------------|----------|
| ジフェノキノンE | 0.60 |
| DMDB | 0.16 |
| テトラ-tertBu-ジフェノキノン | -0.10 |
| p-ベンゾキノン | -0.25 |

【0072】p-ベンゾキノンは一般に電子受容物質であると言われているが、そのp-ベンゾキノンの還元電位よりも、テトラ-tertBu-ジフェノキノン等のジフェノキノン化合物の方が還元電位が高いので、ジフェノキノン化合物の電子受容性が高いことがわかる。そのようなジフェノキノン化合物の中でも、本発明のジフェノキノンEが最も還元電位が高く、これまでに無い優れた電子受容物質であることがわかる。この様に、本発明のジフェノキノンEは、例えば導電剤、帯電制御剤、EL素子、光化学反応の増感剤、電子写真感光体用の電荷移動物質、電荷移動錯体による高導電性物質等、様々な機能性材料として応用できる。

【0073】

【実施例】＜応用例＞次に、本発明物質の前記ジフェノキノンEを用いた電子写真感光体を説明する。高純度オキシチタニウムフタロシアニン 5gをガラスビーズ 50mlと共にペイントシェイカーで100時間乾式粉碎し、次に、n-プロパノール 50mlと、ポリビニルブチラール 5gを加え、1時間湿式ミリングし、更に、メチルエチルケトン 100ml加えて10時間分散した。分散して得られた溶液を、図13の符号5で示

すアルミニウム製ドラム上に浸漬塗布し、乾燥して0.2μmの厚みの電荷発生層3を形成した。

【0074】その表面に、THF100重量部に対し、前記ジフェノキノンE4重量部とポリカーボネート12重量部とから成る溶液を浸漬法で塗工して厚さ20μmの電荷移動層4を成膜し、80℃で1時間乾燥して前記電荷発生層3と前記電荷移動層4とから成る感光層6を形成し、機能分離型で正帯電型の電子写真感光体2を製造した。

【0075】前記ジフェノキノンEとポリカーボネートの比率を変えるために、前記電荷発生層3の表面に、THF100重量部に対し、前記ジフェノキノンE12重量部とポリカーボネート8重量部とから成る溶液を浸漬法でそれぞれ塗工し、厚さ20μmの電荷移動層4'を成膜し、80℃で1時間乾燥して前記電荷発生層3と前記電荷移動層4'とから成る感光層6'を形成し、機能分離型で正帯電型の電子写真感光体2'を製造した。

【0076】＜比較例＞前記電子写真感光体2、2'を製造した際に用いた前記ジフェノキノンEをDMDBに変え、構造、製造条件、膜厚を前記電子写真感光体2、2'と同様にして機能分離型で正帯電型の電子写真感光体を製造した。

【0077】＜測定結果＞上述の、ジフェノキノンEを用いた2つの電子写真感光体とDMDBを用いた2つの電子写真感光体の半減露光エネルギー (lux*sec) を測定した。

【0078】この半減露光エネルギーは電子写真感光体の感度を表すものであり、測定は、まずコロナ放電電流が17μAとなるよう電圧設定をして暗所でコロナ放電を行わせ、各電子写真感光体を正帯電させた後、白色光で露光し、表面電位が700Vから350Vに半減する露光エネルギーを求めた。測定結果を下記表3に示す。

【0079】

【表3】

表3. ジフェノキノンEとDMDBの感度の比較

| 電荷移動物質 | 電荷移動物質:ポリカーボネート:THF | 感度(lux*sec) |
|----------|---------------------|-------------|
| ジフェノキノンE | 4:12:100 | 15 |
| | 12: 8:100 | 4.5 |
| DMDB | 4:12:100 | 33 |
| | 12: 8:100 | 感光体特性なし |

【0080】この表3から、本発明物質のジフェノキノンEを用いた感光体は、DMDBを用いた感光体よりも明らかに高感度であり、また、分散させる濃度を高くする程感度も高くなっている。

【0081】なお、DMDBとポリカーボネートとTHFとを、重量部で12:8:100の割合にした場合には、DMDBの結晶が析出してしまい、感光体特性は得られなかった。

【0082】

【発明の効果】本発明のジフェノキノン化合物は電子移動度が高く、バインダー樹脂との相溶性が良いので、感光層中に高濃度に分散させることができ、高感度の電子写真感光体を簡単に得ることができる。また、本発明方法によれば、そのジフェノキノン化合物を簡単に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 最初の反応で得られた物質(3,3',5,5'-テトラ-tertBu-4,4'-ジフェノキノン)のIRスペクトル線図

【図2】 その物質の¹H-NMRスペクトル線図

【図3】 次の反応で得られた物質(3,3',5,5'-テトラ-tertBu-4,4'-ジヒドロキシビフェニル)のIRスペクトル線図

【図4】 その物質の¹H-NMRスペクトル線図

【図5】 その次の反応で得られた物質の(3,3'-5-トリ-tertBu-4,4'-ジヒドロキシビフェニル)のIR

スペクトル線図

【図6】 その物質の¹H-NMRスペクトル線図

【図7】 最後の反応で得られた物質がジフェノキノンE(3,3',5-トリ-tertBu-4,4'-ジフェノキノン)であることを示すIRスペクトル線図

【図8】 その物質がジフェノキノンEであることを示す¹H-NMRスペクトル線図

【図9】 その物質がジフェノキノンEであることを示す¹³C-NMRスペクトル線図

【図10】 その物質の質量を示すMSスペクトル線図

【図11】 PCZ200とジフェノキノンEとを塩化メチレンに溶解させた溶液のDTA示差曲線を示す図

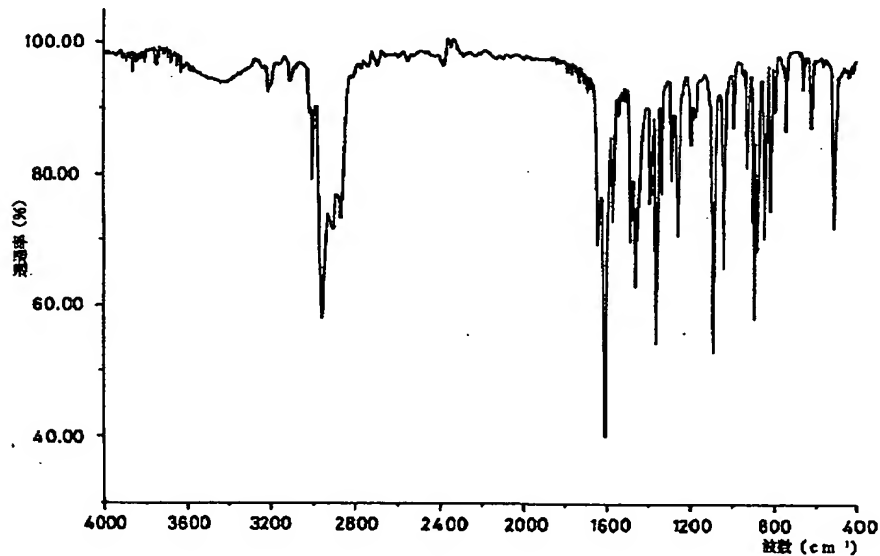
【図12】 PCZ200とDMDBとを塩化メチレンに溶解させた溶液のDTA示差曲線を示す図

【図13】 本発明の電子写真感光体の一例を示す図

【符号の説明】

2、2' ……電子写真感光体 6、6' ……感光層

【図1】

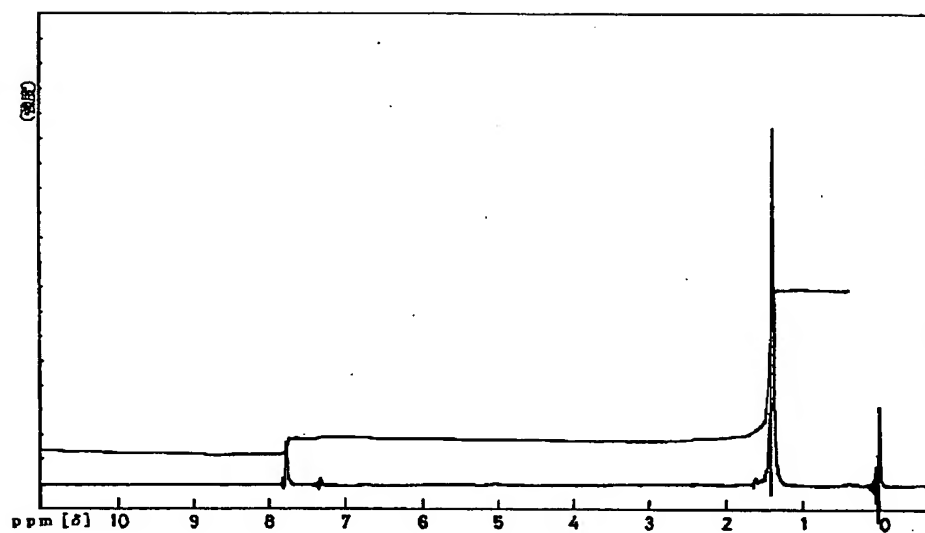


【図13】

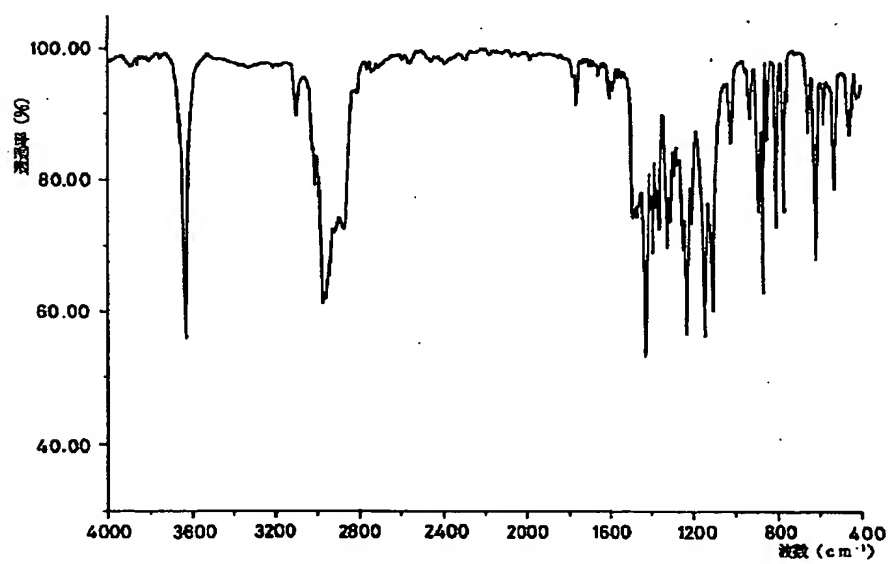
2,2'



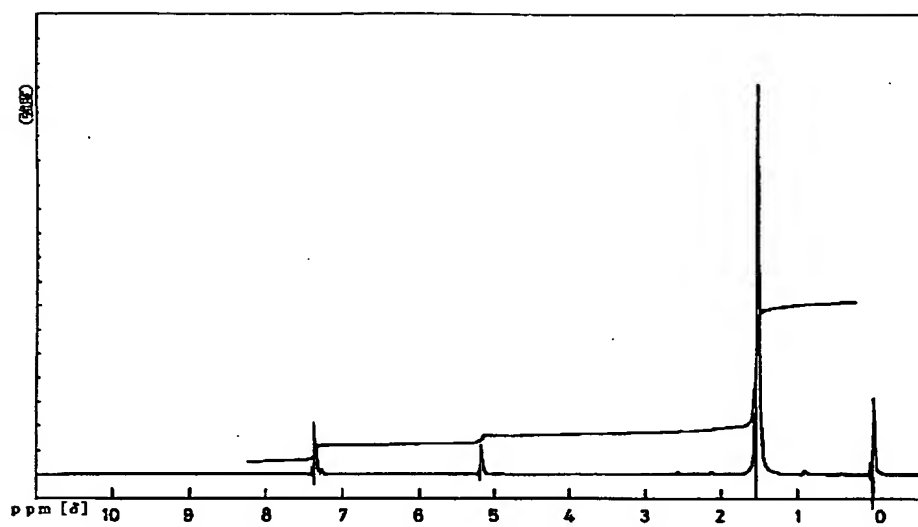
【図 2】



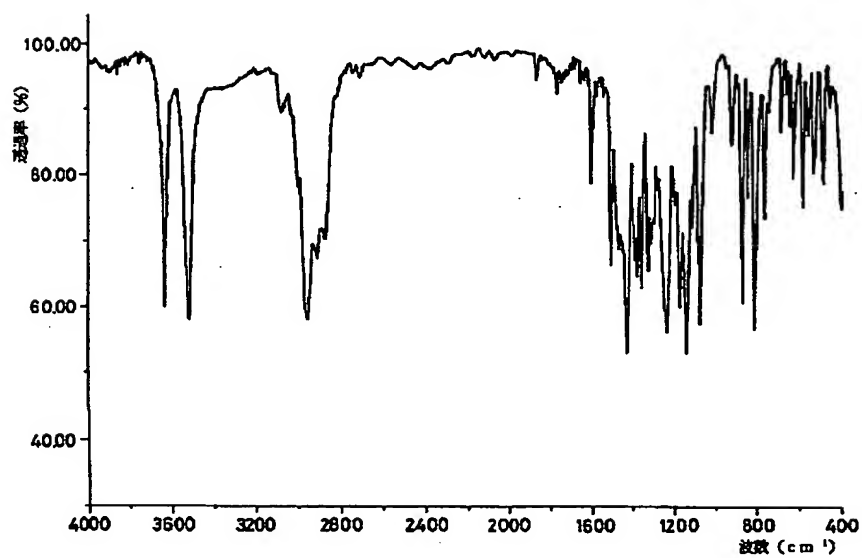
【図 3】



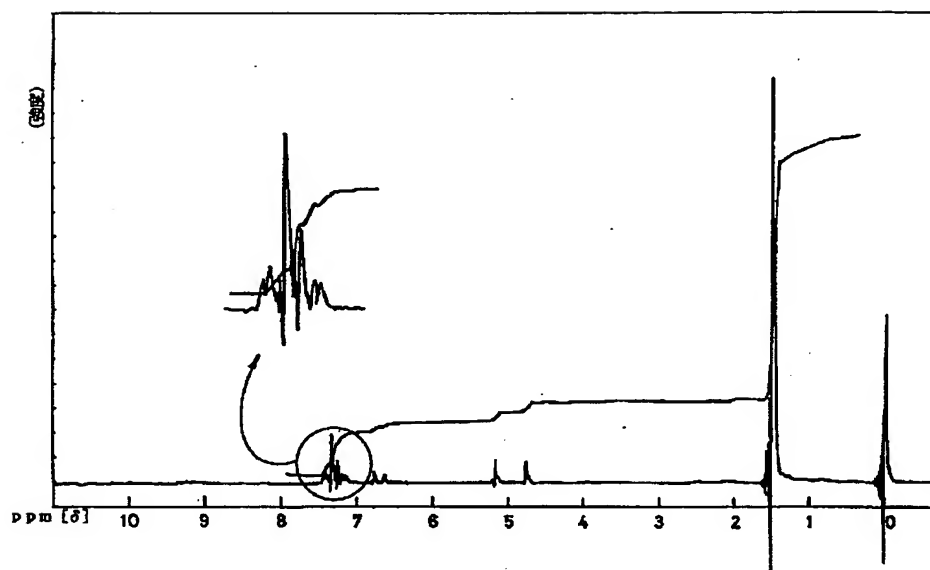
【図4】



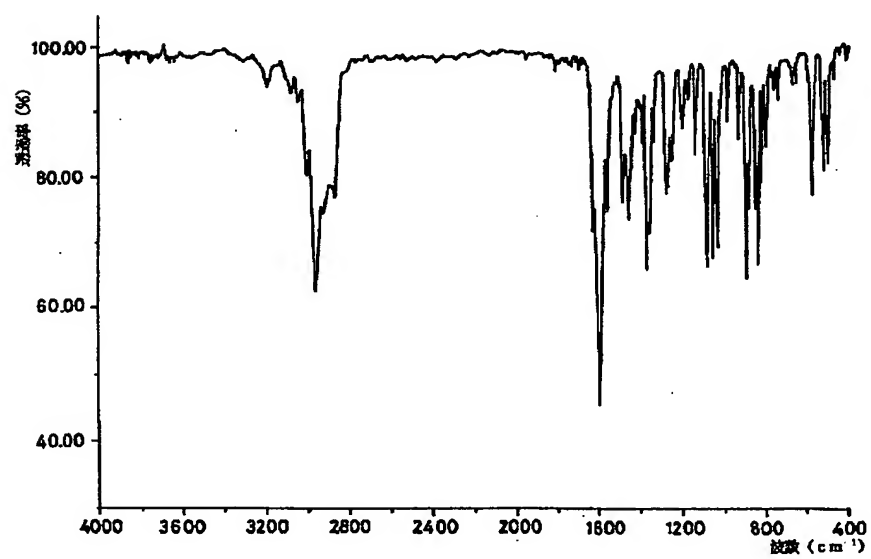
【図5】



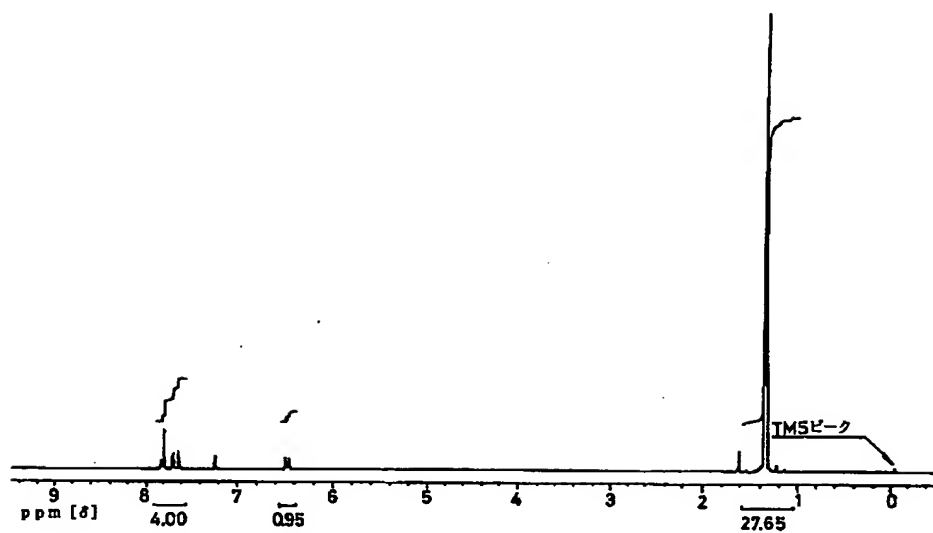
【図6】



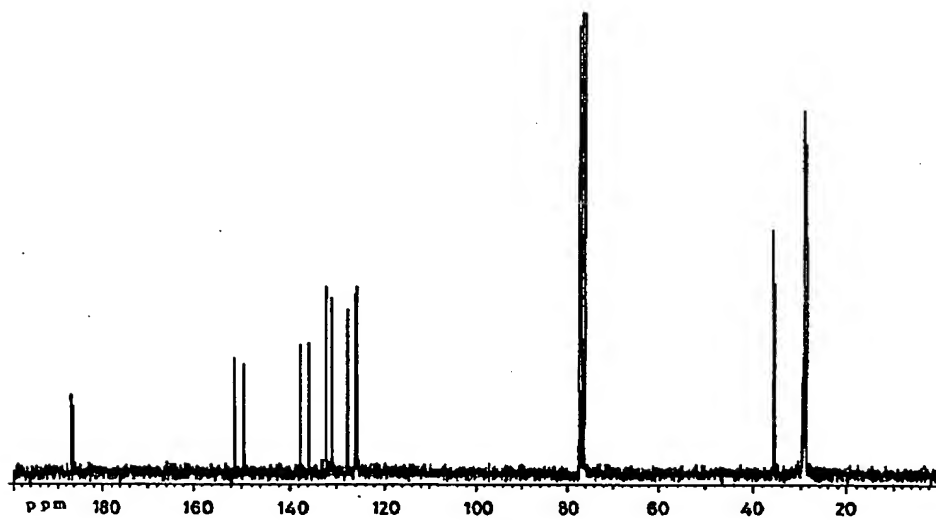
【図7】



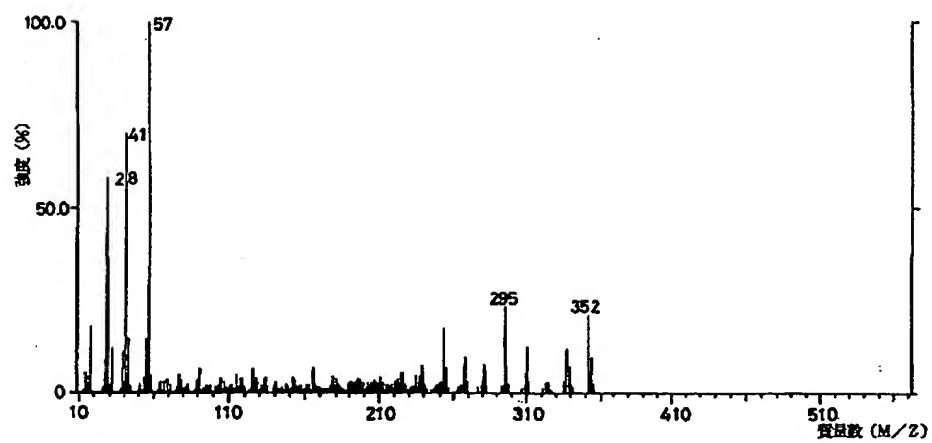
【図 8】



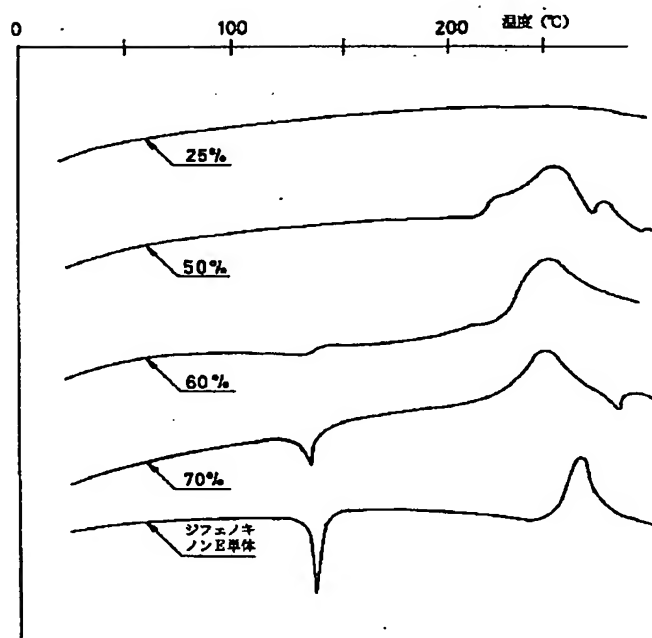
【図 9】



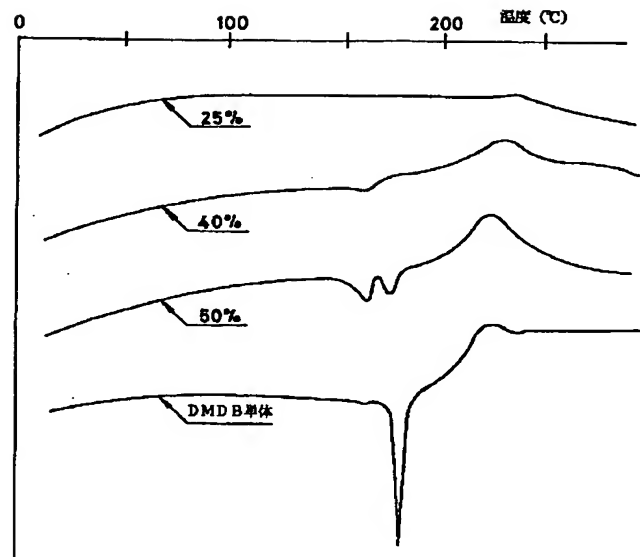
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 鷹野 光代
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工
業株式会社内